

2008 年度 修士論文要旨

環立体配座を異にするグルコシドのアノマー位での

異性化速度の調査

関西学院大学大学院理工学研究科

化学専攻 山田研究室 住谷貴規

糖化学において、単純、効率的、位置・立体選択的なグリコシドの合成は最も重要な課題である。立体選択性の発現の手法として二位アシル基による隣接基関与法や、反応溶媒、脱離基、活性化剤の組み合わせによるものがある。この立体選択性の発現法として、

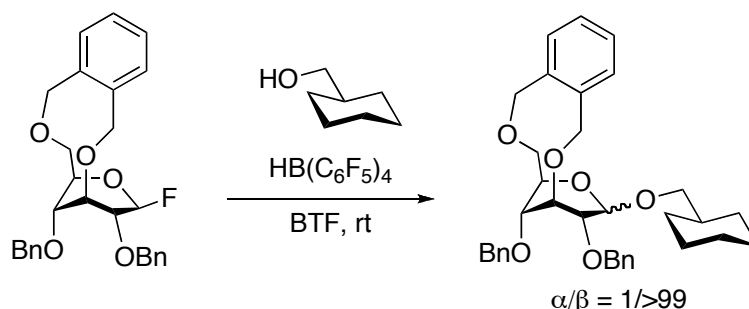


図1 岡田により開発された高β選択的なO-グリコシル化反応

当研究室の岡田はアキシアル・リッチに束縛されたフッ化糖に $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ を作用させると、 α 体が観測できないほど高β選択的にO-グリコシル化反応を行う手法を開発した（図1）¹⁾。しかしながら、この合成にはピラノース環を一度開環するなどの多段階の過程を経る必要があり、原料供給に問題がある。よって私は新たな手法の開発として Bergman 環化を用いた方法と [2+2+2] 環化付加反応を用いた方法を計画した（図2）。

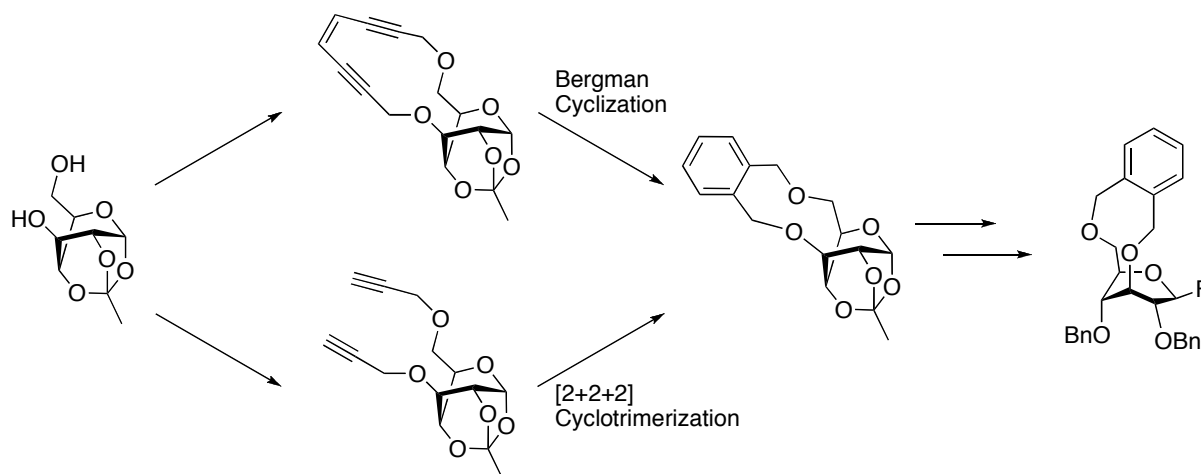


図2 フッ化糖の合成ルート

さらにこのフッ化糖の優位性を調べる為にアキシアル・リッチに束縛されたグルコシドと通常の $^4\text{C}_1$ 配座グルコシドの異性化速度の調査を行うこととした。アキシアル・リッチに束縛されたグルコシドは $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ を作用させることにより異性化することが当研究室の岡田により発見された¹⁾。また通常の $^4\text{C}_1$ 配座グルコシドでも異性化が進行することが知られている。しかし、その異性化の速度には差異があり、グルコシドの配座が異性化速度に影響することが示唆され

る (図 3)。一方, 向山らは $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ を用いた -20°C でのグルコシル化反応を報告しているが, 糖を受容体とした二糖合成において, その受容体のアノマー位での異性化については触れられていない (図 4) ²⁾。よって配座の違いによる異性化反応に及ぼす影響の調査を行った。

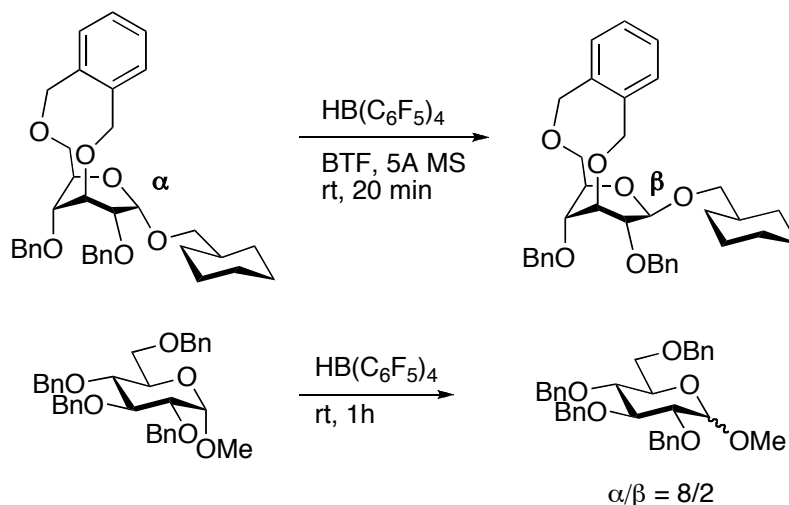


図3 グルコシドの異性化

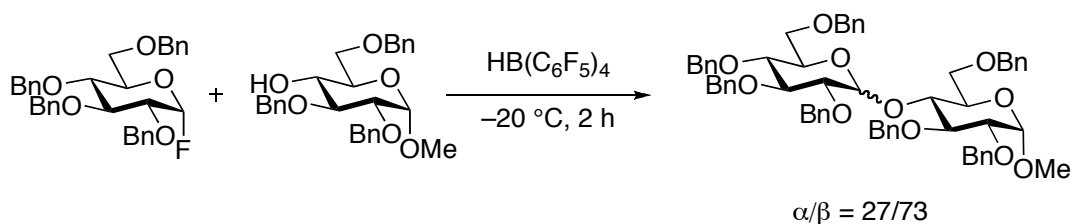


図4. 向山らが行った $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ を用いたグリコシル化反応

すなわち, 3 種類のグルコシド (図 5) にそれぞれ $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 存在下, 種々の温度にて時間の経過に対する α 体, β 体比を算出することにより, 反応速度の比を決定した。この結果、3,6-*o*-キシリレン架橋を有するねじれ舟形配座グルコシルを糖供与体とする糖鎖合成に、用いることができないことを見出した。

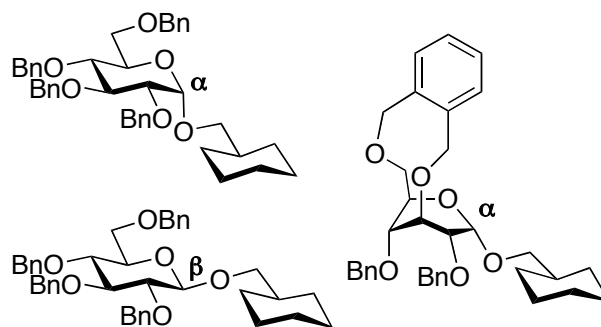


図5 異性化に用いるグルコシド

1) 岡田康則, 博士論文, 関西学院大学大学院理工学研究科, 2007.

2) H. Jona, T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2002**, 75, 291-309.